Über die Constitution der Isuvitinsäure.

Von Dr. **Joseph Schreder.**

(Aus dem Universitätslaboratorium des Prof. v. Barth.)

Schon vor mehreren Jahren hatte ich mir die Aufgabe gestellt, die Constitution der Isuvitinsäure klar zu legen, wurde aber daran durch den Umstand gehindert, dass durch längere Zeit Gummiguttsorten im Handel zu finden waren, welche keine oder nur eine äusserst schlechte Ausbeute an diesem Präparate lieferten (vergl. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. in Wien Bd. LXXVII, II. Abth., Februarheft 1878). In den letzteren Jahren konnte aber wieder Gummigutt erhalten werden, das in der Kalischmelze die von Hlasiwetz und Barth (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Bd. LIII, II. Abth., Jännerheft 1866) beschriebenen Zersetzungsproducte, speciell Isuvitinsäure, entstehen liess.

Das mittelst Alkohol aus der Drogue ausgezogene Harz wurde nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit der sechsfachen Menge Kali in der Silberschale verschmolzen. Ich fand es, um die Ausbeute möglichst gut zu gestalten, vortheilhafter, das Schmelzen nach dem Auftreten des melissenartig riechenden Dampfes nicht mehr allzulange fortzusetzen, so dass sich beim Ansäuern der erkalteten Schmelze noch etwas zähes, braunes Harz ausschied, welches leicht durch Filtration entfernt werden konnte. Das Filtrat wurde mit Äther erschöpft, der Äther abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Nun wurde Soda bis zur neutralen Reaction zugesetzt und neuerdings mit Äther ausgeschüttelt, um das Phloroglucin zu lösen, die wässerige Lösung der Natronsalze dann wieder angesäuert und jetzt derselben die Säuren durch Äther entzogen. Das nach Verdunsten des letzteren hinterbleibende Säuregemisch wurde in heissem Wasser gelöst und nach dem

Erkalten mit Bleiacetat ausgefällt. Der weisse, käsige Bleiniederschlag, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, gibt eine Lösung, die nach dem Concentriren alsbald krystallisirt. Die Krystalle werden abgesaugt, gepresst und mehrmals aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt.

Von der zweiten syrupösen, durch Bleizucker fällbaren Säure wurde nur wenig erhalten. Die Krystalle zeigen alle von Hlasiwetz und Barth für Isuvitinsäure angegebenen Eigenschaften. Sie enthalten kein Krystallwasser und schmelzen, wenn ganz rein, bei 175° (uncorr.).

Bei der Analyse erhielt ich mit der Formel $C_9H_8O_4$ übereinstimmende Zahlen.

0·3048 Grm. Substanz gaben 0·6735 Grm. CO_2 und 0·1222 Grm. H_2O. In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8O_4$
C.	60·26	60·00
H..	4·45	4·44

Durch weitere Oxydation der Isuvitinsäure erwartete ich zu einer dreibasischen Säure und, da Trimesinsäure ausgeschlossen war, zur Hemi- oder Trimellithsäure zu gelangen. Als Oxydationsmittel wurde übermangansaures Kali gewählt und die Oxydation in alkalischer Lösung vorgenommen. Die Menge des Kaliumpermanganats wurde so gewählt, dass gerade eine Methylgruppe in Carboxyl übergeführt werden konnte. Die Oxydation verlief am Rückflusskühler sehr langsam und träge und brauchten beispielsweise 5 Grm. Isuvitinsäure zwei Tage, um die berechnete Menge Chamäleonlösung zu entfärben. Nach Beendigung der Oxydation wurde von den Manganoxyden filtrirt, diese mehrmals mit heissem Wasser gewaschen und die Filtrate mit Äther ausgezogen. Der krystallinische Ätherrückstand wurde in Wasser aufgenommen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt.

Die erhaltenen Krystalle zeigten den Habitus und alle Eigenschaften der Orthophtalsäure. Schmelzpunkt 182°

Bei der Analyse erhielt ich:

0·2946 Grm. Substanz gaben 0·6233 Grm. CO_2 und 0·0965 Grm. H_2O., d. i. in Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_6O_4$
C...	.57·70	57·83
H.......	3·63	3·61

Die Säure war also unzweifelhaft Phtalsäure. Aus dieser Thatsache war der Schluss zu ziehen, dass die Isuvitinsäure nicht drei, sondern nur zwei kohlenstoffhältige Seitenketten im Benzolkerne enthalte, die zu einander in der Orthostellung sich befinden. Um eine weitere Bestätigung dieser Ansicht zu gewinnen, unterwarf ich die Isuvitinsäure selbst einer neuerlichen Behandlung mit schmelzendem Kali. Ich erwartete dabei, falls die ausgesprochene Ansicht über die Constitution derselben richtig war, entweder auch Phtalsäure oder Orthotoluylsäure zu erhalten. In heisse, höchst concentrirte, wässerige Kalilauge wurde Isuvitinsäure portionenweise eingetragen (Verhältniss 6 Mol. KHO zu 1 Mol. Säure). Wenn das Wasser verdampft ist, zeigt sich ein sehr starkes Schäumen, nach kurzer Zeit fliesst die Masse ziemlich ruhig. Man entfernt die Flamme und trägt die erkaltete Schmelze, die etwas röthlich gefärbt ist, in verdünnte Schwefelsäure ein. Dieselbe löst sich ganz klar und Äther entzieht der Lösung eine alsbald krystallisirende Substanz. Diese erwies sich als Gemisch von wenig unveränderter Isuvitinsäure mit einer neuen Säure, dem eigentlichen Reactionsproducte. Nach einigen Versuchen fand ich im Schwefelkohlenstoffe ein passendes Trennungsmittel, das die Isuvitinsäure vollständig ungelöst lässt, die andere Säure aber leicht aufnimmt. Nach dem Verjagen des Schwefelkohlenstoffes wird der Rückstand mehrmals aus heissem Wasser, zuletzt unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Der Körper erweist sich als eine Säure, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist, den Schmelzpunkt 102° (uncorr.) besitzt und in allen Eigenschaften mit der Orthotoluylsäure übereinstimmt.

Die Analyse ergab:

0·299 Grm. Substanz gaben 0·773 Grm. CO_2 und 0·1580 Grm. H_2O. In Procenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_8O_2$
C	..70·51	70·59
H.....	5·87	5·88

Durch diesen Versuch wurde die oben ausgesprochene Ansicht bestätigt und ist demnach die Isuvitinsäure als eine in der Orthostellung carboxylirte Phenylessigsäure anzusprechen, welche analog der von Paternó und Spica[1] beschriebenen isomeren Homoterephtalsäure wohl am besten als Homoorthophtalsäure bezeichnet wird.

Nachschrift. Am selben Tage, als vorstehende Arbeit der kais. Akademie vorgelegt wurde, erschien das zweite Heft der Berliner Berichte pro 1885, welche pag. 172—174 eine interessante Arbeit von Wilhelm Wislicenus, „Über die Einwirkung von Cyankalium auf Phtalid“ enthält. Aus dem bei dieser Reaction zunächst entstehenden Cyanid wird durch Kalilauge eine Säure $C_9H_8O_4$ erhalten, welche bei 173·5° schmilzt, als Phenylessig-o-carbonsäure bezeichnet wird und nach des Verfassers Angaben einige Ähnlichkeit mit Isuvitinsäure besitzt. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass die von Wislicenus synthetisch dargestellte Verbindung wirklich Isuvitinsäure ist. Abgesehen davon, dass der analytische und synthetische Weg zur selben Constitutionsformel führen, stimmen Schmelzpunkt, Mangel an Krystallwässer und sonstige Eigenschaften, Zusammensetzung des Calcium- und Baryumsalzes in befriedigender Weise überein.

---

1 Berliner Ber. X (1877), pag. 1746.